

**Process for purifying incineration waste gases****Patent Assignee:** METALLGESELLSCHAFT AG; MG TECHNOLOGIES AG**Inventors:** HERDEN H; MAYER-SCHWINNING G; PONELEIT H; SAMANT G; ZEILER F**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 919274	A1	19990602	EP 98120237	A	19981026	199926	B
DE 19841513	A1	19990527	DE 1041513	A	19980910	199927	
EP 919274	B1	20030611	EP 98120237	A	19981026	200346	
DE 59808685	G	20030717	DE 508685	A	19981026	200355	
			EP 98120237	A	19981026		

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 1041513 A ( 19980910); DE 1052157 A ( 19971125)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 919274	A1	G	7	B01D-053/10	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
DE 19841513	A1			B01D-053/64	
EP 919274	B1	G		B01D-053/10	
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL					
DE 59808685	G			B01D-053/10	Based on patent EP 919274

**Abstract:**

EP 919274 A1

**NOVELTY** A zeolite is used to remove mercury, mercury compounds and polychlorinated dibenzodioxines from the waste gases from incineration plants.

**DETAILED DESCRIPTION** Process for purifying waste gases produced on burning municipal waste, industrial waste and clarified sludge comprises removing mercury, mercury compounds and polychlorinated dibenzodioxines from the waste gases using a zeolite, in which the gases are reacted with a mixture of naturally occurring zeolites for 0.5 to 10 seconds in a gas-solid suspension. The average particle size d50 of the zeolite mixture is 5-50 microns and the average suspension density of the gas-solid suspension is 0.02-10 kg solid/Nm3. The zeolite mixture and one or more sulfur-containing (in)organic compounds are added to the waste gas at 80-280°C.

**USE** Used to remove mercury, mercury compounds and polychlorinated dibenzodioxines from the waste gases from incineration plants.

**ADVANTAGE** Reliable purification is achieved.

pp; 7 DwgNo 0/1

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: The temperature of the waste gas is 150-260, preferably 180-250°C. The amount of the compounds containing sulfur is 0.5-25, preferably 5-20 wt.%, the compounds being selected from sulfides, polysulfides, hydrogen sulfides of formula:  $\text{Me}_x\text{S}_y$  (where,  $\text{Me}=\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  or other cations;  $x=1,2$ ; and  $y=1-4$ ), dithiocarbamates, trithiocarbonates, and organosulfur compounds, such as trimercapto-S-triazine. The sulfur-containing compounds are applied as aqueous suspension to the waste gas stream. The zeolite grains are doped with the sulfur-containing compounds. The zeolite mixture contains 10-20 wt.% mordenite, 60-70 wt.% clinoptilolite, 0-5 wt.% montmorillonite and a balance of  $\text{SiO}_3$ .

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12498554

(2)   
⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 41 513 A 1

⑮ Int. Cl. 6:  
B 01 D 53/64  
B 01 D 53/12  
B 01 D 53/70

⑯ Aktenzeichen: 198 41 513.3  
⑯ Anmeldetag: 10. 9. 98  
⑯ Offenlegungstag: 27. 5. 99

⑯ Innere Priorität:  
197 52 157. 6 25. 11. 97

⑯ Anmelder:  
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DÉ

⑯ Erfinder:  
Herden, Hansjörg, Dr., 63110 Rodgau, DE;  
Mayer-Schwinning, Gernot, 61352 Bad Homburg,  
DE; Poneleit, Holger, Dr., 61350 Bad Homburg, DE;  
Zeiler, Frank, 63477 Maintal, DE; Samant, Gurudas,  
Dr., 35112 Fronhausen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen  
⑯ Bei einem Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Müll-Verbrennungsanlagen werden Schadstoffe mittels Zeolith-Mischung aus den Abgasen entfernt. Zur Verbesserung der Reinigungsleistung werden dem Abgas außerdem noch schwefelhaltige Verbindungen zugesetzt.

DE 198 41 513 A 1

DE 198 41 513 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Abgasen aus Verbrennungsanlagen für Müll, Industrieabfälle und Klärschlamm, bei dem Quecksilber, Quecksilberverbindungen und polychlorierte Dibenzodioxine und/oder Dibenzofurane (PCDD/PCDF) mittels Zeolith aus den Abgasen entfernt werden, indem diese bei einer Gasgeschwindigkeit von 3 bis 20 m/s mit einer Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith während einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 s in einer Gas-Feststoff-Suspension zur Reaktion gebracht werden, wobei die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  der Zeolith-Mischung 5 bis 50 µm und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 0,02 bis 10 kg Feststoff/Nm<sup>3</sup> Abgas betragen.

Ein solches, in der EP-B-0 666 098 beschriebenes Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen hat sich in der Praxis bewährt, gleichwohl besteht die Anforderung, die Reinigung der Abgase insgesamt, insbesondere aber die Reinigung von Quecksilberverbindungen, zu verbessern.

Die Erfindung befaßt sich somit mit der Aufgabe, das eingangs beschriebene Verfahren so zu gestalten, daß die in der 17. BImSchV niedergelegten Grenzwerte für Schadstoffkonzentrationen im Regelfall deutlich unterschritten werden. Das Verfahren muß insbesondere gewährleisten, daß das Reingas eine Quecksilberkonzentration von < 50 µg/Nm<sup>3</sup>, eine Konzentration an polychlorierten PCDD und PCDF von < 0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup> und eine Konzentration an PCB, PCP und PCA von insgesamt < 1 µg/Nm<sup>3</sup> aufweist (TE = Toxizität-Äquivalente gemäß NATO-Standard).

Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, daß eine Zeolith-Mischung und außerdem noch eine oder mehrere schwefelhaltige organische und/oder anorganische Verbindungen dem Abgas im Temperaturbereich von 80 bis 280°C zugesetzt werden.

In den Patentansprüchen 2 bis 4 sind vorzugsweise Ausgestaltung dieser Verfahrensmaßnahme wiedergegeben, wobei insbesondere der Zusatz von Natriumsulfid und Natriumpolysulfid einen wesentlichen Beitrag zur Adsorption von Quecksilberverbindungen leisten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die Möglichkeit, die schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen in Pulverform mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 5 bis 50 µm entweder unabhängig vom Zugabeort der Zeolith-Mischung oder im Gemisch mit der Zeolith-Mischung dem Abgasstrom zuzusetzen.

Gemäß einer weiteren Möglichkeit können die Zeolith-Körner auch mit schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen dotiert sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine besonders gute Adsorptionsleistung, wenn das Abgas bei einer Temperatur von 210 bis 250°C mit einer Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith und Natriumsulfid zur Reaktion gebracht wird und wenn die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith 10 bis 20 Gew.-% Mordenit, 60 bis 70 Gew.-% Clinoptilolit, 0 bis 5 Gew.-% Montmorillonit, Rest SiO<sub>2</sub> und 0,5 bis 25 Gew.-% Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, enthält. Bei diesen Verfahrensbedingungen werden die vorgenannten Schadstoffkonzentrationen im Reingas nicht nur zuverlässig eingehalten, sondern darüber hinaus unterschritten.

Eine weitere besonders vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith mit 0,1 bis 1 Gew.-% MnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> und CuSO<sub>4</sub> einzeln oder zu mehreren dotiert ist. Das Aufbringen dieser Metall-

salze verbessert insbesondere die Quecksilberabscheidung.

Noch im Abgas enthaltene geringe Mengen an sauren Schadstoffen, wie SO<sub>2</sub>, HCl und HF werden erfindungsgemäß dadurch abgeschieden, daß die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith 10 bis 30 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>, CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> einzeln oder zu mehreren enthält. CaCO<sub>3</sub>, CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> können auch in Form verunreinigter Mischungen eingesetzt werden, wie sie z. B. in einem Sprühabsorber anfallen.

Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reaktion in einer zirkulierenden Wirbelschicht durchgeführt wird, wobei die Gasgeschwindigkeit 3 bis 8 m/s, vorzugsweise 4 bis 5 m/s und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 2 bis 10 kg Feststoff/Nm<sup>3</sup> Abgas betragen. Diese Verfahrensweise ermöglicht auch dann eine zuverlässige Reinigung der bei der Abfallverbrennung anfallenden Abgase, wenn in der Verbrennungsanlage unterschiedliche Abfallmengen verbrannt werden.

Die zirkulierende Wirbelschicht ist als Zirkulationssystem, das aus einem Reaktor, einem Feststoff-Abscheider und einer Feststoff-Rückführleitung besteht, gestaltet. Die zirkulierende Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine Dichtephase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist, Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Gasraum ist bei einer zirkulierenden Wirbelschicht nicht existent; jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab. Die Betriebsbedingungen einer zirkulierenden Wirbelschicht sind bekanntlich über die Kennzahlen von Froude und Archimedes bestimmt.

Alternativ ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Reaktion in einem Flugstromreaktor abläuft, wobei die Gasgeschwindigkeit 6 bis 20 m/s und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 0,1 bis 200 g Feststoff/Nm<sup>3</sup> Abgas betragen. Ein Flugstromreaktor kann vorteilhaft bei der Reinigung von kleineren Abgasvolumina zum Einsatz kommen. Der mit den Abgasen aus dem Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht und dem Flugstromreaktor ausgetragene Staub wird über Schlauchfilter und/oder Elektrofilter und/oder Zyklon und/oder Wäscher abgeschieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und eines in der Zeichnung wiedergegebenen Grundfließbildes näher erläutert. Aus dem Verbrennungskessel (1) und dem Ofen (1) einer Müllverbrennungsanlage wird jeweils über Leitungen (2) und (3) ein eine Gasgeschwindigkeit von 10 m/s besitzender Rohgasstrom entnommen, der neben Staubpartikeln noch folgende gasförmige Schadstoffe, 2 bis 5 ng TE/Nm<sup>3</sup> Dioxin, 100 bis 300 µg/Nm<sup>3</sup> Hg, ca. 1000 mg/Nm<sup>3</sup> HCl, 200 bis 600 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, ca. 10 mg/Nm<sup>3</sup> HF und SO<sub>3</sub> enthält und eine Temperatur von 800 bis 1000°C aufweist. Jeder der Rohgasströme wird über Leitungen (2), (3) und (6) einem Verdampfungskühler (4) und (7) mit Funkenabscheider aufgegeben und dabei auf eine Temperatur von ca. 230°C abgekühlt. Dem Verdampfungskühler (7) kann wahlweise ein Abhitzekessel (5) zur Rückgewinnung von Energie vorgeschaltet sein. Die über Leitungen (8), (9) aus den Verdampfungskühlern (4), (7) austretenden Abgasströme werden in der Leitung (10) zusammengeführt. In die Leitung (10) wird über Leitung (11) ein Gemisch aus Zeolith-Mischung und Natriumpolysulfid eingebracht, wobei sich in der Leitung (10) eine Suspension mit einer mittleren Suspensionsdichte von 0,5 bis 6000 kg Feststoff/Nm<sup>3</sup> ausbildet. Die Verweil-

zeit des Gemisches beträgt im Mittel 8 s. Über die Leitung (10) gelangt der abgekühlte und mit Adsorbens beladene Abgasstrom in ein anschließendes Gewebefilter (12), in dem die Feststoffe aus dem Abgasstrom entfernt werden. Darüber hinaus kann eine Nachreaktion von Quecksilber, Quecksilberverbindungen und PCDD und PCDF stattfinden. Die Flugstäube sowie das abreagiertes Adsorbens werden über die Leitung (14) aus dem Verfahren ausgeschleust. Nicht abreagiertes Adsorbens kann über die Leitung (15) nach Mischen mit Frischmaterial wieder dem Abgasstrom über die Leitung (11) zugegeben werden. Der so behandelte Rauch wird aus dem Gewebefilter (12) über die Leitung (13) zur Abscheidung weiterer Schadgaskomponenten durch verschiedene Wäscherstufen (16) oder wahlweise über Trockenreinigungsstufen geleitet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigen, bei der Verbrennung von Müll, Industrieabfällen und Kärschlamm anfallenden Abgasen, bei dem Quecksilber, Quecksilberverbindungen und polychlorierte Dibenzodioxine und/oder Dibenzofurane (PCDD/PCDF) mittels Zeolith aus den Abgasen entfernt werden, indem diese bei einer Gasgeschwindigkeit von 3 bis 20 m/s mit einer Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith während einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 s in einer Gas-Feststoff-Suspension zur Reaktion gebracht werden, wobei die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  der Zeolith-Mischung 5 bis 50 µm und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 0,02 bis 10 kg Feststoff/Nm<sup>3</sup> Abgas betragen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolith-Mischung und außerdem noch eine oder mehrere schwefelhaltige organische und/oder anorganische Verbindungen dem Abgas bei einer Temperatur von 80 bis 280°C zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Abgases 150 bis 260°C, vorzugsweise 180 bis 250°C, beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische schwefelhaltige Verbindungen, wie Sulfide, Polysulfide, Hydrogensulfide der allgemeinen Zusammensetzung  $M_xS_y$  ( $M : Na^+, K^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}$  oder andere geeignete Kationen;  $x = 1,2$ ;  $y = 1-4$ ), Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und organische Schwefelverbindungen, wie Trimercapto-S-triazin, einzeln oder zu mehreren im Gemisch eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen in Pulverform mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 5 bis 50 µm, unabhängig vom Zugabeort der Zeolith-Mischung, in den Abgasstrom eingetragen werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen als wässrige Suspension in den Abgasstrom eingetragen werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen im Gemisch mit der Zeolith-Mischung in den Abgasstrom

eingetragen werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolith-Körner der einzusetzenden Zeolith-Mischung mit schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen dotiert sind.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith 10 bis 20 Gew.-% Mordenit, 60 bis 70 Gew.-% Clinoptilolit, 0 bis 5 Gew.-% Montmorillonit, Rest SiO<sub>2</sub>, enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith mit 0,1 bis 1 Gew.-% MnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> und CuSO<sub>4</sub> einzeln oder zu mehreren dotiert ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus natürlich vorkommendem Zeolith 10 bis 30 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>, CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> einzeln oder zu mehreren enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Zeolith-Mischung und schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen einer zirkulierenden Wirbelschicht aufgegeben werden, wobei die Gasgeschwindigkeit 3 bis 8 m/s, vorzugsweise 4 bis 5 m/s, und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 2 bis 10 kg Feststoff/Nm<sup>3</sup> Abgas betragen und der Staub über Schlauchfilter und/oder Elektrofilter und/oder Zyklon und/oder Wäscher abgeschieden wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Zeolith-Mischung und schwefelhaltigen organischen und/oder anorganischen Verbindungen einem Flugstromreaktor aufgegeben wird, wobei die Gasgeschwindigkeit 6 bis 20 m/s und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 0,1 bis 200 g Feststoff/Nm<sup>2</sup> Abgas betragen und der Staub über Schlauchfilter und/oder Elektrofilter und/oder Zyklon und/oder Wäscher abgeschieden wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

